

Compuestos Inorgánicos de Estructura Compleja

Idioma: ES

ENUNCIADO DEL EXAMEN:

No se especifican instrucciones generales en el formulario, pero hay 5 preguntas en el examen.

Pregunta 1: Estructura y enlace de los silicatos

Pregunta 2: ¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

Pregunta 3: Indique con ejemplos la utilización de heterociclos inorgánicos en la síntesis de los correspondientes polímeros

Pregunta 4: Defectos cristalinos

Pregunta 5: Justifique razonadamente la polimerización de vanadatos, VO_4^{3-} en función de la concentración y el pH

Pregunta 1

Estructura y enlace de los silicatos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los silicatos son compuestos (principalmente minerales) en los que la unidad estructural fundamental es el tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$, con Si(IV) en coordinación tetraédrica. La estructura y el enlace se entienden a partir de cómo estos tetraedros se conectan entre sí mediante oxígenos compartidos, dando lugar a aniones/polaniones de distinta dimensionalidad y a redes extendidas.

1) Unidad estructural: el tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$

- Geometría: tetraédrica, con cuatro enlaces Si-O.
- Enlace Si-O: predominantemente covalente y polar, con contribución iónica apreciable por la diferencia de electronegatividad (Si < O). Los oxígenos presentan carga parcial negativa y el Si carga parcial positiva.
- Longitudes y tipos de oxígeno:
- Oxígeno no puente (terminal): enlazado a un solo Si; típicamente asociado a cationes (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, etc.) para compensar carga. Enlace Si-O algo más corto y más fuerte que el de oxígenos puente.
- Oxígeno puente (O²⁻ compartido): enlazado a dos Si (Si-O-Si); al compartirse, reduce la carga global del anión y permite la polimerización.
- Condición de valencia (regla del “balance de valencias”): Si⁴⁺ repartido entre 4 enlaces Si-O implica una fuerza de enlace ~1 por enlace; un oxígeno puente recibe 1+1 de dos Si (satisfactorio), mientras que un oxígeno terminal requiere compensación adicional por cationes.

2) Polimerización por compartición de oxígenos: conectividad y relación O/Si

La conectividad se describe por el número de oxígenos puente por tetraedro (n = 0-4) y conduce a familias estructurales. Al aumentar el número de oxígenos puente, disminuye el cociente O/Si y se incrementa la dimensionalidad de la red.

a) Nesosilicatos (ortosilicatos): tetraedros aislados

- Conectividad: n = 0 (ningún oxígeno puente).
- Anión: $[\text{SiO}_4]^{4-}$; O/Si = 4.
- Ejemplos: olivino $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$; granates (p.ej., $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$).

b) Sorosilicatos: dímeros de tetraedros

- Conectividad: n = 1 por tetraedro (un oxígeno puente compartido; dos tetraedros comparten 1 O).
- Anión: $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$; O/Si = 3,5.
- Ejemplos: epidota; hemimorfita $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$.

c) Ciclosilicatos: anillos

- Conectividad: típicamente n = 2 por tetraedro.
- Aniones: $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$ (n = 3,4,6...); O/Si = 3.
- Ejemplos: berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ($[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$); turmalinas (anillos de 6).

d) Inosilicatos: cadenas

- Cadenas simples:
- Conectividad: n = 2.
- Anión: $(\text{SiO}_3)_{n2n-}$ o $(\text{Si}_2\text{O}_6)_n$; O/Si = 3.

- Ejemplos: piroxenos ($MgSiO_3$, $CaMgSi_2O_6$).
- Cadenas dobles:
- Conectividad media: alternancia de tetraedros con 2 y 3 oxígenos puente; promedio $n = 2,5$.
- Anión: $(Si_4O_11)n_6n^-$; $O/Si = 2,75$.
- Ejemplos: anfíboles (p.ej., tremolita $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$).

e) Filosilicatos: láminas

- Conectividad: $n = 3$ (tres oxígenos puente por tetraedro; uno terminal).
- Anión/capa: $(Si_2O_5)n_2n^-$; $O/Si = 2,5$.
- Estructura: redes bidimensionales de tetraedros compartiendo tres vértices; los oxígenos terminales apuntan a una capa octaédrica ($M-O$, $M = Al, Mg, Fe...$).
- Ejemplos: micas ($KAl_2(AlSi_3O_10)(OH)_2$), talco ($Mg_3Si_4O_10(OH)_2$), caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), montmorillonita.

f) Tectosilicatos: armazones tridimensionales

- Conectividad: $n = 4$ (todos los oxígenos son puente).
- Composición ideal: SiO_2 ($O/Si = 2$); red 3D de tetraedros.
- Sustitución isomórfica frecuente: Si_4+ puede ser sustituido por Al_3+ (y a veces por B_3+ , Ga_3+ , Fe_3+), generando carga negativa en el armazón que se compensa con cationes (Na^+ , K^+ , $Ca^{2+}...$), a menudo intercambiables.
- Ejemplos: cuarzo (SiO_2), feldespatos ($KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$), zeolitas (aluminosilicatos porosos).

3) Enlace y consecuencias estructurales

- Puentes Si-O-Si: el ángulo Si-O-Si es variable ($\approx 120-180^\circ$) y condiciona la flexibilidad de cadenas, láminas y armazones; el enlace es direccional, favoreciendo estructuras abiertas (especialmente en tectosilicatos y zeolitas).
- Papel de los cationes:
 - En silicatos con oxígenos terminales, los cationes se coordinan a oxígenos no puente y/o a oxígenos de varias unidades, estabilizando la estructura y determinando empaquetamiento, dureza, punto de fusión y propiedades mecánicas.
 - En aluminosilicatos (tectosilicatos con Al), la necesidad de cationes compensadores gobierna la química de intercambio iónico (zeolitas, algunas arcillas).
- Sustituciones y coordinación:
 - Si permanece mayoritariamente en coordinación tetraédrica; Al puede ocupar posiciones tetraédricas (en armazón) u octaédricas (en capas T-O-T de filosilicatos), afectando la carga de la red/capa y el tipo de cationes interlaminares.
- Relación estructura-propiedades:
 - A mayor polimerización (más oxígenos puente), mayor insolubilidad y mayor tendencia a estructuras rígidas (p.ej., cuarzo, feldespatos).
 - Estructuras laminares (filosilicatos) presentan exfoliación y clivaje basal; estructuras porosas (zeolitas) presentan canales/cavidades y propiedades de adsorción e intercambio.

Pregunta 2

¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Un borano es un hidruro de boro, es decir, un compuesto binario B-H de carácter covalente y generalmente electrónicamente-deficiente, que forma estructuras moleculares polinucleares estabilizadas por enlaces multicentro (típicamente enlaces de tres centros-dos electrones, B-H-B), dando lugar a “clusters” de boro e hidrógeno. Los boranos neutros se expresan de forma general como B_nH_m , y sus aniones relacionados como $[B_nH_m]q^-$.

Clasificación de los boranos:

1) Segundo la carga

- Boranos neutros: B_nH_m (p. ej., B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$).
- Boranos aniónicos (boranatos): $[B_nH_m]q^-$ (p. ej., $[B_{10}H_{10}]2^-$, $[B_{12}H_{12}]2^-$).
- Boranos catiónicos (menos frecuentes): especies protonadas o con carga positiva en condiciones superácidas.

2) Segundo el tipo de cluster (clasificación estructural de Wade)

- Closoboranos: clusters cerrados tipo poliedro deltaédrico completo; fórmula típica $[B_nH_n]2^-$ (y derivados neutros en menor medida). Ejemplos: $[B_6H_6]2^-$, $[B_{10}H_{10}]2^-$, $[B_{12}H_{12}]2^-$.
- Nido-boranos: derivados de closos a los que “falta” un vértice (estructura abierta tipo nido); fórmula típica B_nH_{n+4} o $[B_nH_{n+4}]^-$. Ejemplos: B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$, $[B_9H_{14}]^-$.
- Arachno-boranos: derivados a los que “faltan” dos vértices (más abiertos); fórmula típica B_nH_{n+6} o $[B_nH_{n+6}]^-$. Ejemplos: B_4H_{10} , B_6H_{12} .
- Hypho-boranos: aún más abiertos (faltan tres vértices respecto al closoborano); fórmula típica B_nH_{n+8} (menos comunes).

3) Segundo el número de átomos de boro (tamaño del cluster)

- Diborano: B_2H_6 .
- Tetraboranos: B_4H_{10} .
- Pentaboranos: B_5H_9 , B_5H_{11} .
- Decaborano: $B_{10}H_{14}$.
- Dodecaboranatos: $[B_{12}H_{12}]2^-$, etc.

Pregunta 3

Indique con ejemplos la utilización de heterociclos inorgánicos en la síntesis de los correspondientes polímeros

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los heterociclos inorgánicos se emplean como monómeros “preorganizados” o como precursores que, por apertura de anillo o polimerización por etapas, conducen directamente a polímeros inorgánicos con un esqueleto repetitivo definido (P-N, S-N, Si-O, etc.). Ejemplos representativos:

- Ciclofosfacenos (anillos P-N) como precursores de polifosfacenos:
- Hexaclorociclotrifosfaceno, (NPCl₂)₃, se somete a polimerización por apertura de anillo (térmica o catalizada) para dar polidiclorofosfaceno, [-NPCl₂-]_n.
- Posteriormente, sustitución nucleófila de Cl por OR, NR₂, etc., para obtener polifosfacenos funcionalizados: [-NP(OR)₂-]_n, [-NP(NR₂)₂-]_n, con variación de propiedades (elastómeros, materiales ignífugos, membranas).
- Heterociclos azufre-nitrógeno como precursores de politiazilo:
- Tetrámero cíclico (SN)₄ (heterociclo S-N) polimeriza (apertura/transformación del ciclo) para formar politiazilo, [-SN-]_n, polímero inorgánico conductor.
- Ciclos siloxánicos (heterociclos Si-O) como monómeros para polisiloxanos:
- Octametilciclotetrasiloxano (D₄), [(CH₃)₂SiO]₄, polimeriza por apertura de anillo (catálisis ácida o básica) para dar polidimetilsiloxano (PDMS): [-Si(CH₃)₂-O-]_n.
- Análogamente, otros ciclos (D₃, D₅) permiten ajustar masa molar y arquitectura (lineales, redes mediante reticulación).
- Borazina (B₃N₃H₆), heterociclo B-N, como precursor de polímeros tipo BN:
- Borazina y derivados sustituidos pueden polimerizar por rutas de condensación/deshidrogenación para dar polímeros poliboroazénicos (poliborazilenos) con unidades repetitivas B-N; por pirólisis controlada pueden servir como precursores de materiales tipo nitruro de boro (BN) (cerámicas precursoras).

Estos ejemplos muestran el uso de heterociclos inorgánicos como monómeros o precursores clave para acceder a polímeros inorgánicos bien definidos mediante apertura de anillo, sustitución post-polimerización o procesos de condensación.

Pregunta 4

Defectos cristalinos

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Un cristal ideal presenta periodicidad perfecta y ocupación completa de las posiciones reticulares; en los cristales reales existen defectos cristalinos (imperfecciones) que rompen esa periodicidad a escala local o extendida. Se clasifican, según su dimensionalidad, en:

1) Defectos puntuales (0D)

Afectan a uno o pocos nodos de la red, siendo los más importantes:

- Vacancias: ausencia de un átomo/ión en su posición reticular. En sólidos iónicos pueden originar defectos de tipo Schottky (par de vacancias catiónica y aniónica para mantener electroneutralidad), típicos en sales con iones de tamaño comparable (p.ej., NaCl).
- Intersticiales: ocupación de huecos intersticiales por átomos/iones. Si un ion abandona su sitio y pasa a un intersticio dejando una vacancia asociada, se obtiene un defecto Frenkel (par vacancia-intersticial), frecuente en sólidos con gran diferencia de tamaños iónicos (p.ej., AgCl, ZnS).
- Sustitucionales (impurezas): un átomo/ión sustituye a otro en la red (dopaje). En sólidos iónicos puede requerir compensación de carga mediante vacancias o intersticiales (p.ej., NaCl dopado con Ca²⁺ genera vacancias catiónicas).
- Antisitio (en redes con más de un tipo de subred): un átomo ocupa un sitio propio de otra especie (común en intermetálicos y óxidos complejos).
- Centros electrónicos o de color: electrones o huecos atrapados en defectos; ejemplo clásico: centro F (electrón atrapado en una vacancia aniónica) responsable de coloraciones en haluros alcalinos.
- Defectos asociados: agregados de defectos puntuales (pares, tríos) por interacción electrostática o elástica.

2) Defectos lineales (1D): dislocaciones

Son irregularidades a lo largo de una línea del cristal y gobiernan la deformación plástica:

- Dislocación de borde: inserción de un semiplano extra; se caracteriza por el vector de Burgers perpendicular a la línea de dislocación.
- Dislocación de tornillo: el retículo adopta una configuración helicoidal; el vector de Burgers es paralelo a la línea.
- Dislocación mixta: combinación de las anteriores.

3) Defectos planos (2D)

Afectan a regiones bidimensionales:

- Fallos de apilamiento (stacking faults): alteración de la secuencia de apilamiento en estructuras compactas (p.ej., ABCABC...).
- Límites de grano: fronteras entre dominios cristalinos con distinta orientación (policristales).
- Maclas (twins): relación de simetría definida entre dos dominios; pueden originarse por crecimiento o deformación.
- Superficies e interfaces: terminación del cristal y fronteras entre fases.

4) Defectos volumétricos (3D)

Inhomogeneidades tridimensionales:

- Poros, vacíos y cavidades.
- Precipitaciones e inclusiones de segunda fase.
- Microgrietas y zonas amorfas.

Consecuencias generales de los defectos cristalinos:

- Termodinámica: a $T > 0$ la concentración de defectos puntuales aumenta (entropía configuracional).
- Propiedades de transporte: facilitan difusión iónica/atómica (mecanismos por vacancias e intersticiales) y modifican la conductividad iónica y electrónica.
- Propiedades ópticas y magnéticas: aparición de centros de color, cambios en absorción/emisión.
- Propiedades mecánicas: las dislocaciones controlan la plasticidad; límites de grano y defectos planos influyen en dureza y fragilidad.
- Estequiométría: en muchos sólidos iónicos y óxidos, los defectos permiten desviaciones de la composición ideal (no estequiométría) manteniendo la electroneutralidad mediante cambios en valencia y/o defectos de carga compensada.

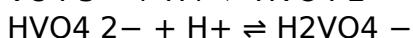
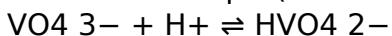
Pregunta 5

Justifique razonadamente la polimerización de vanadatos, VO_4^{3-} en función de la concentración y el pH

RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

La especie ortovanadato, VO_4^{3-} , es la forma monomérica predominante en disolución acuosa a pH fuertemente básico y/o a baja concentración total de vanadio. En estas condiciones el anión está poco protonado, mantiene alta carga negativa y la repulsión electrostática entre tetraedros VO_4 dificulta la condensación.

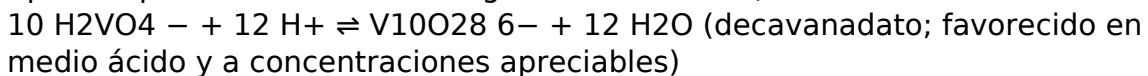
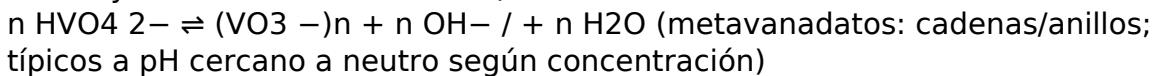
Al disminuir el pH (aumentar $[\text{H}^+]$) se producen equilibrios de protonación:



La protonación reduce la carga efectiva y convierte oxígenos terminales en grupos $-\text{OH}$, lo que favorece reacciones de olación/oxolación (condensación) entre unidades VO_x mediante eliminación de agua y formación de puentes $\text{V}-\text{O}-\text{V}$. Por ello, a pH intermedio y ácido aparecen polianiones (isopolivanadatos) cuya distribución depende simultáneamente del pH y de la concentración total de vanadio.

Además, el aumento de la concentración desplaza los equilibrios de asociación hacia especies poliméricas (ley de acción de masas): a mayor $[\text{V}]_{\text{total}}$, mayor fracción de dímeros, oligómeros y polianiones, incluso a pH donde a dilución predominaría el monómero.

Ejemplos representativos de condensación (esquemáticos) son:



En conjunto: a pH alto y baja concentración predomina VO_4^{3-} (monómero); al bajar el pH, la protonación reduce la repulsión y habilita la condensación $\text{V}-\text{O}-\text{V}$; y al aumentar la concentración se favorece la polimerización, desplazando el equilibrio hacia piro-, meta- y, en medio ácido, decavanadatos y otros polivanadatos.